

# Europäisches Patentamt BASF

4,489,135



Eur pâis hes Patentamt

European Pat nt Office

Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 089 497

A2

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 83101644.9

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>: C 09 D 3/72  
C 09 D 5/38

⑭ Anmeldetag: 21.02.83

⑯ Priorität: 19.03.82 DE 3210051

⑰ Anmelder: BASF Farben + Fasern Aktiengesellschaft  
Am Neumarkt 30  
D-2000 Hamburg 70(DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
28.09.83 Patentblatt 83/39

⑱ Erfinder: Drexler, Hermann-Josef, Dipl.-Chem. Dr.  
Bergstrasse 23  
D-8702 Guntersleben(DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑲ Erfinder: Ebner, Franz  
Nonnengarten 4  
D-8702 Kist(DE)

⑲ Erfinder: Hille, Hans-Dieter  
In der Schlade 24  
D-5050 Bergisch Gladbach(DE)

⑲ Erfinder: Poth, Ulrich  
Albachtener Strasse 53  
D-4400 Münster(DE)

⑲ Vertreter: Habbel, Hans-Georg, Dipl.-Ing.  
Postfach 3429 Am Kanonengraben 11  
D-4400 Münster(DE)

⑯ Wasserverdünbares Überzugsmittel zur Herstellung der Basisschicht eines Mehrschichtüberzuges.

⑯ Die Erfindung betrifft ein wasserverdünbares Überzugsmittel zur Herstellung der Basisschicht eines Mehrschichtüberzuges, das Pigmente und gegebenenfalls Verlaufsmitel, Thixotropierungsmittel, Füllstoffe, organische Lösungsmittel, und andere übliche Hilfsstoffe enthält. Das Überzugsmittel enthält als Bindermittel eine wässrige Polyurethandispersion mit einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 5 bis 70, die hergestellt worden ist durch Umsetzung

(A) eines linearen Polyester- und/oder Polyesterdiols mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von 400 bis 3000, mit  
(B) einem Diisocyanat mit einem solchen Molverhältnis, daß ein Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen entsteht,

(C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist, Überführung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen zweiten Zwischenprodukts in eine überwiegend wässrige Phase und

(D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/oder sekundären Aminogruppen.

A2

EP 0 089 497 A2



1 Verringerung der Umweltbelastung ist man bemüht, organi-  
sche Lösungsmittel in Überzugsmassen so weit wie möglich  
zu vermeiden.  
5 Es sind daher Überzugsmittel bekannt geworden, die als  
Lösungs- oder Dispergiertmittel überwiegend Wasser ent-  
halten und in denen organische Lösungsmittel nur noch  
in geringen Mengen enthalten sind. So wird in der  
10 DE-OS 29 26 584 eine wäßrige Bindemittelmischung zur Her-  
stellung von Basis- Metallic-Lacken beschrieben, die als  
Bindemittel ein wasserlösliches Kondensationsprodukt aus  
15 einem Polyester, einem Trimelitsäure enthaltenden Poly-  
carbonsäuregemisch, einem epoxidierten Öl und basischen  
Verbindungen enthält.  
20 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Überzugsmittel  
zur Herstellung der Basisschicht eines Mehrschichtüber-  
zuges mit ganz hervorragenden Eigenschaften erhalten  
werden, wenn diese als Bindemittel eine spezielle wäßrige  
25 Polyurethandispersion enthalten. Die erfindungsgemäßen  
Bindemittel ergeben insbesondere bei Verwendung von metalli-  
schen Pigmenten Überzüge mit einem besonders guten  
Metallic-Effekt, da sie zu einer sehr günstigen Anordnung  
und Fixierung der metallischen Pigmente im Lackfilm  
führen. Aber auch bei Verwendung konventioneller, nicht  
30 metallischer Pigmente ergeben sich Überzüge mit ausge-  
zeichneter dekorativer Wirkung. Ein besonderer Vorteil  
der Überzugsmittel liegt darin, daß sie beim Aufbringen  
einer weiteren Überzugsschicht auf den vorgetrockneten  
aber noch nicht eingearbeiteten Film nur ein sehr geringes  
bzw. teilweise gar kein Anlösen zeigen.  
35 Gegenstand der Erfindung ist also ein Überzugsmittel der  
eingangs genannten Art, das dadurch gekennzeichnet ist,  
daß es als Bindemittel eine wäßrige Polyurethandispersion  
mit einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 5 bis 70  
enthält, die hergestellt worden ist durch Umsetzung

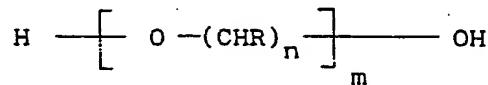
1       (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von 400 bis 3 000, mit

5       (B) einem Diisocyanat in einem solchen Molverhältnis, daß ein Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen entsteht,

10      (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist, Überführung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen zweiten Zwischenprodukts in eine überwiegend wäßrige Phase und

15      (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/oder sekundären Aminogruppen.

25      Als Komponente (A) geeignete Polyetherdiole entsprechen der allgemeinen Formel:



30      in der R = Wasserstoff oder ein niedriger Alkylrest, gegebenenfalls mit verschiedenen Substituenten, ist, n = 2 bis 6 und m = 10 bis 50 oder noch höher ist. Beispiele sind Poly(oxytetramethylen)glykole, Poly (oxyethylen)glykole und Poly(oxypropylen)glykole.

35

1 Die bevorzugten Polyalkylenetherpolyole sind Poly-  
(oxypropylen)glykole mit einem Molekulargewicht im Bereich  
von 400 bis 3 000.

5 Polyesterdiole können ebenfalls als polymere Diol-  
komponente (Komponente A) bei der Erfindung verwendet  
werden. Man kann die Polyesterdiole durch Veresterung von  
orga- nischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit  
orga- nischen Diolen herstellen. Die Dicarbonsäuren und  
10 die Diole können aliphatische oder aromatische Dicarbon-  
säuren und Diole sein.

Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Diole  
schließen Alkylenglykole wie Ethylenglykol, Butylen-  
15 glykol, Neopentylglykol und andere Glykole wie Dimethylol-  
cyclohexan ein.

Die Säurekomponente des Polyesters besteht in erster  
Linie aus niedermolekularen Dicarbonsäure oder ihren  
20 Anhydriden mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül.

Geeignete Säuren sind beispielsweise Phthalsäure, Iso-  
phthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydronphthalsäure,  
Hexahydronphthalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazi-  
25 n-säure, Maleinsäure, Glutarsäure, Hexachlorheptandicarbon-  
säure und Tetrachlorphthalsäure. Anstelle dieser Säuren  
können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren, ver-  
wendet werden.

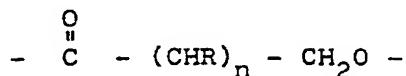
30 Ferner lassen sich bei der Erfindung auch Polyesterdiole,  
die sich von Lactonen ableiten, als Komponente A be-  
nutzen. Diese Produkte erhält man beispielsweise durch die  
Umsetzung eines  $\epsilon$ -Caprolactons mit einem Diol. Solche  
Produkte sind in der US-PS 3 169 945 beschrieben.

35

Die Polylactonpolyole, die man durch diese Umsetzung er-  
hält, zeichnen sich durch die Gegenwart einer endständi-

1 gen Hydroxylgruppe und durch wiederkehrende Polyesteranteile, die sich von dem Lacton ableiten, aus. Diese wiederkehrenden Molekülanteile können der Formel

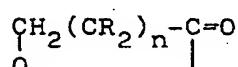
5



entsprechen, in der n bevorzugt 4 bis 6 ist und der 10 Substituent Wasserstoff, ein Alkylrest, ein Cycloalkylrest oder ein Alkoxyrest ist, wobei kein Substituent mehr als 12 Kohlenstoffatome enthält und die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome in dem Substituenten in dem Lactonring 12 nicht übersteigt.

15

Das als Ausgangsmaterial verwendete Lacton kann ein beliebiges Lacton oder eine beliebige Kombination von Lactonen sein, wobei dieses Lacton mindestens 6 Kohlenstoffatome in dem Ring enthalten sollte, zum Beispiel 20 6 bis 8 Kohlenstoffatome und wobei mindestens 2 Wasserstoffsubstituenten an dem Kohlenstoffatom vorhanden sein sollten, das an die Sauerstoffgruppe des Rings gebunden ist. Das als Ausgangsmaterial verwendete Lacton kann durch die folgende allgemeine Formel dargestellt 25 werden:



30 in der n und R die bereits angegebene Bedeutung haben.

Die bei der Erfindung für die Herstellung der Polyesterole bevorzugten Lactone sind die  $\epsilon$ -Caprolactone, bei denen n den Wert 4 hat. Das am meisten bevorzugte Lacton 35 ist das unsubstituierte  $\epsilon$ -Caprolacton, bei dem n den Wert 4 hat und alle R-Substituenten Wasserstoff sind. Dieses Lacton wird besonders bevorzugt, da es in großen Mengen zur Verfügung steht und Überzüge mit ausgezeich-

1 neten Eigenschaften ergibt. Außerdem können verschiedene  
andere Lactone einzeln oder in Kombination benutzt werden.

5 Beispiele von für die Umsetzung mit dem Lacton geeigneten  
aliphatischen Diolen schließen ein Ethylenglykol, 1,3-Pro-  
pandiol, 1,4-Butandiol, Dimethylolcyclohexan.

10 Als Komponente (B) können für die Herstellung der Poly-  
urethandispersion beliebige organische Diisocyanate  
eingesetzt werden. Beispiele von geeigneten Diisocyana-  
ten sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat,  
15 Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat,  
Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, 2,3-  
Dimethylethylendiisocyanat, 1-Methyltrimethylendiiso-  
cyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylen-  
diisocyanat, 1,2-Cyclohexylendiisocyanat, 1,3-Phenylen-  
diisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4-Toluylendiiso-  
cyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-Biphenylendiiso-  
cyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Naphthylendiiso-  
cyanat, 1-Isocyanatomethyl-1-isocyanato-1,3,3-trimethyl-  
20 cyclohexan, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan, Bis-  
(4-isocyanatophenyl)-methan, 4,4'-Diisocyanatodiphenyl-  
ether und 2,3-Bis-(8-isocyanatoctyl)-4-octyl-5-hexyl-  
cyclohexen.

25

30

35

1

Die Umsetzung der Komponente (A) mit dem Diisocyanat wird so durchgeführt, daß das entstehende erste Zwischenprodukt endständige Isocyanatgruppen aufweist, d.h. das Diisocyanat wird im Überschuß eingesetzt.

Erfindungsgemäß werden als Komponente (C) Verbindungen verwendet, die 2 mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe enthalten. Geeignete mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen und primäre und sekundäre Aminogruppen. Als zur Anionenbildung befähigte Gruppen kommen Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen in Betracht. Diese Gruppen werden vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert, um eine Reaktion mit den Isocyanatgruppen zu vermeiden. Die Umsetzung wird so durchgeführt, daß ein zweites Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen entsteht. Die Mengen der Reaktionspartner werden also so gewählt, daß das erste Zwischenprodukt im Überschuß vorliegt.

Als Verbindung, die mindestens 2 Isocyanatgruppen reagierende Gruppen und mindestens 1 zur Anionenbildung befähigte Gruppe enthält, sind beispielsweise Dihydroxypropionsäure, Dimethylolpropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure oder Dihydroxybenzoësäure geeignet. Geeignet sind auch die durch Oxydation von Monosacchariden zugäng-

30

35

1 lichen Polyhydroxysäuren, z.B. Glukonsäure, Zuckersäure, Schleimsäure, Glukuronsäure und dergleichen.

5 Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise  $\alpha,\delta$ -Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoësäure, 2,4-Diamino-toluol-sulfonsäure-(5), 4,4'-Diamino-diphenylethersulfonsäure und dergleichen.

10 Das aus (A), (B) und (C) erhaltene Zwischenprodukt weist anionische Gruppen auf, die mit einem tertiären Amin neutralisiert werden. Geeignete tertiäre Amine sind beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin und dergleichen. Das Produkt wird in eine wässrige Phase überführt und ergibt 15 eine feinteilige Polyurethandispersion.

20 Nach Überführung des zweiten Zwischenprodukts in die wässrige Phase werden die noch vorhandenen Isocyanatgruppen mit einem primären oder sekundären Diamin (Komponente D) als Kettenverlängerungsmittel zu N-Alkyl-harnstoffgruppen umgesetzt. Hierfür geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, Diaminopropan, Hexamethylenediamin, Hydrazin, Aminoethylmethanolamin und dergleichen. Die Umsetzung mit dem Diamin führt zu einer 25 weiteren Verknüpfung und Erhöhung des Molekulargewichts.

30 Vorteilhaft kann ein Teil der Komponente (C) durch eine Verbindung (E) ersetzt werden, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweist, jedoch frei von zur Anionenbildung befähigten Gruppen ist. Hierdurch kann der Anteil an ionischen Gruppen in dem Polyurethanharz auf ein gewünschtes Maß eingestellt werden. Die Komponente (D) wird vorzugsweise in einer solchen 35 Menge eingesetzt, daß das Polyurethanharz eine Säurezahl von 5 bis 70, besonders bevorzugt von 12 bis 30, hat. Als Komponente (E) sind beispielsweise niedermolekulare Diole oder Diamine mit primären oder sekundären

1 Aminogruppen geeignet.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel weisen gegenüber anderen wäßrigen Dispersionen eine verbesserte Pigmentierbarkeit auf. Insbesondere bei Verwendung von metallischen Pigmenten ergeben sie einen guten Effekt. Diese Vorteile werden durch die oben beschriebene Polyurethandispersion bewirkt, die also ein wesentlicher Bestandteil der Überzugsmittel ist. Wenn nun auch die 10 vorteilhaften Eigenschaften bei Verwendung der Polyurethandispersion als alleinigem Bindemittel erreicht werden, so ist es doch in vielen Fällen wünschenswert, die Überzugsmittel durch Mitverwendung anderer Bindemittel oder Härtungskomponenten zu modifizieren oder im Hinblick auf bestimmte Eigenschaft 15 gezielt zu verbessern.

Vorteilhaft enthalten die Überzugsmittel als zusätzliche Bindemittelkomponente ein wasserverdünnbares Melaminharz in einem Anteil von 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion.

Wasserlösliche Melaminharze sind an sich bekannt und werden in größerem Umfang eingesetzt. Es handelt sich hierbei um veretherte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Ihre Wasserlöslichkeit hängt abgesehen vom Kondensationsgrad, der möglichst niedrig sein soll, von der Veretherungskomponente ab, wobei nur die niedrigsten Glieder der Alkanol- bzw. Ethylenglykolmonoetherreihe wasserlösliche Kondensate ergeben. Die größte Bedeutung haben die Hexamethoxymethylmelaminharze. Bei Verwendung von Lösungsvermittlern können 30 auch butanolveretherte Melaminharze in wäßriger Phase 35 dispergiert werden.

1 Es besteht auch die Möglichkeit, Carboxylgruppen in das Kondensat einzufügen. Umetherungsprodukte hochver-  
etherter Formaldehydkondensate mit Oxycarbonsäuren sind über ihre Carboxylgruppe nach Neutralisation  
5 wasserlöslich und können als Vernetzerkomponente in den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln eingesetzt werden.

Anstelle der beschriebenen Melaminharze können auch andere wasserlösliche oder wasserdispergierbare Amino-  
10 harze wie z.B. Benzoguanaminharze eingesetzt werden.

Für den Fall, daß das erfindungsgemäße Überzugsmittel ein Melaminharz enthält, kann es vorteilhaft zusätz-  
lich als weitere Bindemittelkomponente ein wasserver-  
15 dünnbares Polyesterharz und/oder ein wasserverdünnares Polyacrylatharz enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis Melaminharz : Polyester-/Polyacrylatharz 2 : 1 bis 1 : 4 beträgt und der Gesamtanteil an Melaminharz, Polyester-/Polyacrylatharz, bezogen auf den Festkörper-  
20 gehalt der Polyurethandispersion 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% beträgt.

Wasserverdünnares Polyester sind solche mit freien Carboxylgruppen, d.h. Polyester mit hoher Säurezahl.  
25 Es sind grundsätzlich zwei Methoden bekannt, die benötigten Carboxylgruppen in das Harzsystem einzufügen. Der erste Weg besteht darin, die Veresterung bei der gewünschten Säurezahl abzubrechen. Nach Neutralisation mit Basen sind die so erhaltenen Polyester in Wasser löslich und verfilmen beim Einbrennen. Die zweite Mög-  
30 lichkeit besteht in der Bildung partieller Ester von Di- oder Polycarbonsäuren mit hydroxylreichen Polyestern mit niedriger Säurezahl. Für diese Reaktion werden üblicherweise Anhydride der Dicarbonsäuren herange-  
35 zogen, welche unter milden Bedingungen unter Ausbildung einer freien Carboxylgruppe mit der Hydroxylkomponente umgesetzt werden.

1 Die wasserverdünnbaren Polyacrylatharze enthalten  
ebenso wie die oben beschriebenen Polyesterharze freie  
Carboxylgruppen. Es handelt sich in der Regel um Acryl-  
bzw. Methacrylcopolymerisate, und die Carboxylgruppen  
5 stammen aus den Anteilen an Acryl- oder Methacrylsäure.

Als Vernetzungsmittel können auch blockierte  
Polyisocyanate eingesetzt werden. Es können bei der  
10 Erfindung beliebige Polyisocyanate benutzt werden,  
bei denen die Isocyanatgruppen mit einer Verbindung  
umgesetzt worden sind, so daß das gebildete blockierte  
Polyisocyanat gegenüber Hydroxylgruppen bei Raumtempe-  
raturen beständig ist, bei erhöhten Temperaturen, in  
15 der Regel im Bereich von etwa 90 bis etwa 300°C, aber  
reagiert. Bei der Herstellung der blockierten Polyiso-  
cyanate können beliebige für die Vernetzung geeignete  
organische Polyisocyanate verwendet werden. Bevorzugt  
sind die Isocyanate, die etwa 3 bis etwa 36, insbe-  
sondere etwa 8 bis 15 Kohlenstoffatome enthalten.  
20 Beispiele von geeigneten Diisocyanaten sind die oben  
genannten Diisocyanate (Komponente B).  
Es können auch Polyisocyanate von höherer Isocyanat-  
funktionalität verwendet werden. Beispiele dafür sind  
25 Tris-(4-isocyanatophenyl)-methan, 1,3,5-Triisocyanato-  
benzol, 2,4,6-Triisocyanatotoluol, 1,3,5-Tris-(6-iso-  
cyanatohexyl)-biuret, Bis-(2,5-diisocyanato-4-methyl-  
phenyl)-methan und polymere Polyisocyanate, wie Dimere  
und Trimere von Diisocyanatotoluol. Ferner kann man  
30 auch Mischungen von Polyisocyanaten benutzen.

Die bei der Erfindung als Vernetzungsmittel in Betracht  
kommenden organischen Polyisocyanate können auch Prä-  
polymere sein, die sich beispielsweise von einem Polyol  
35 einschließlich eines Polyetherpolyols oder eines Poly-  
esterpolyols ableiten. Dazu werden bekanntlich Polyole  
mit einem Überschuß von Polyisocyanaten umgesetzt,  
wodurch Präpolymere mit endständigen Isocyanatgruppen

1 entstehen. Beispiele von Polyolen, die hierfür verwendet werden können, sind einfache Polyole, wie Glykole, z.B. Ethylenglykol und Propylenglykol, und andere Polyole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol  
5 und Pentaerythrit; ferner Monoether, wie Diethylenglykol und Tripropylenglykol sowie Polyether, die Kondensate solcher Polyole mit Alkylenoxiden sind. Beispiele von Alkylenoxiden, die sich für die Kondensation mit diesen Polyolen unter Bildung von Polyethern eignen, sind  
10 Ehtylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Styroloxid. Man bezeichnet diese Kondensate im allgemeinen als Polyether mit endständigen Hydroxylgruppen. Sie können linear oder verzweigt sein. Beispiele von solchen Polyethern sind Polyoxyethylenglykol von einem Molekulargewicht von 1 540, Polyoxypropylenglykol mit einem  
15 Molekulargewicht von 1 025, Polyoxytetramethylenglykol, Polyoxyhexamethylenglykol, Polyoxynonamethylenglykol, Polyoxydecamethylenglykol, Polyoxydodecamethylenglykol und Mischungen davon. Andere Typen von Polyoxyalkylen-  
20 glykolethern können ebenfalls verwendet werden. Besonders geeignete Polyetherpolyole sind diejenigen, die man erhält durch Umsetzung von derartigen Polyolen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol und Mischungen  
25 davon; Glycerintr trimethylethan, Trimethylolpropan, 1,2,6-Hexantriol, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, Polypentaerythrit, Methylglukosiden und Saccharose mit Alkylenen, wie Ehtylenoxid, Propylen- oxid oder Mischungen davon.  
30

35 Für die Blockierung der Polyisocyanate können beliebige geeignete aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Alkylmonoalkohole verwendet werden. Beispiele dafür sind aliphatische Alkohole, wie Methyl-, Ehtly-, Chlorethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, 3,3,5-Trimethylhexyl-, Decyl- und Laurylalkohol; cycloaliphatische Alkohole, wie Cyclopentanol und Cyclohexanol; aromatische Alkylalkohole, wie Phenylcarbinol und Methyl-

1 phenylcarbinol. Es können auch geringe Anteile an höhermolekularen und relativ schwer flüchtigen Monoalkoholen gegebenenfalls mitverwendet werden, wobei diese Alkohole nach ihrer Abspaltung als Weichmacher in den Überzügen 5 wirken.

Andere geeignete Blockierungsmittel sind Oxime, wie Methylmethyleketonoxim, Acetonoxim und Cyclohexanoxim, sowie auch Caprolactame, Phenole und Hydroxamsäureester. 10 Bevorzugte Blockierungsmittel sind Malonester, Acetessigester und  $\beta$ -Diketone.

Die blockierten Polyisocyanate werden hergestellt, indem man eine ausreichende Menge eines Alkohols mit dem 15 organischen Polyisocyanat umsetzt, so daß keine freien Isocyanatgruppen mehr vorhanden sind.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können alle bekannten und in der Lackindustrie üblichen Pigmente oder Farbstoffe enthalten. 20

Als Farbstoffe bzw. Pigmente, die anorganischer oder 25 organischer Natur sein können, werden beispielsweise genannt Titandioxid, Graphit, RuB, Zinkchromat, Strontiumchromat, Bariumchromat, Bleichromat, Bleicyanamid, Bleisilicochromat, Zinkoxid, Cadmiumsulfid, Chromoxid, Zinksulfid, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Eisenoxidrot, Eisenoxidschwarz, Ultramarinblau, Phthalocyaninkomplexe, 30 Naphtholrot, Chinacridone, halogenierte Thioindigo-Pigmente oder dergleichen.

1 Als besonders bevorzugte Pigmente werden Metallpulver einzeln oder im Gemisch wie Kupfer, Kupferlegierungen, Aluminium und Stahl, vorzugsweise Aluminiumpulver, in wenigstens überwiegendem Anteil eingesetzt, und zwar  
5 in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-% bezogen auf den gesamten Festkörpergehalt der Überzugsmittel an Bindemitteln. Wenn die Polyurethandispersion alleiniges Bindemittel ist, werden als metallische Pigmente solche  
10 handelsübliche Metallpulver bevorzugt, die für wässrige Systeme speziell vorbehandelt sind.

Die Metallpulver können auch zusammen mit einem oder mehreren der obengenannten nichtmetallischen Pigmente bzw. Farbstoffe eingesetzt werden. In diesem Fall wird  
15 deren Anteil so gewählt, daß der erwünschte Metallic-Effekt nicht unterdrückt wird.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können auch weitere übliche Zusätze wie Lösungsmittel, Füllstoffe, Weichmacher, Stabilisatoren, Netzmittel, Dispergierhilfsmittel, Verlaufsmittel, Entschäumer und Katalysatoren einzeln oder im Gemisch in den üblichen Mengen enthalten. Diese Substanzen können den Einzelkomponenten und/oder der Gesamtmasse zugesetzt werden.

25 Geeignete Füllstoffe sind z.B. Talkum, Glimmer, Kaolin, Kreide, Quarzmehl, Asbestmehl, Schiefermehl, Bariumsulfat, verschiedene Kieselsäuren, Silikate, Glasfasern, organische Fasern oder dergleichen.

30 Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können neben Wasser die üblichen Lösungsmittel, beispielsweise aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, ein- oder mehrwertige Alkohole, Ether, Ester, Glykolether sowie deren Ester, Ketone wie z.B. Toluol, Xylol, Butanol, Ethyl- oder Butylglykol (= Ethylenglykolmonoethyl- oder -Butyl-ether) sowie deren Acetate, Butyldiglykol (Ethylen-glykoldibutylether), Ethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldimethylether, Cyclohexanon, Methylethyl-

1      keton, Aceton, Isophoron oder Mischungen davon enthalten.

5      Die Herstellung der Überzugsmittel wird folgendermaßen durchgeführt:

Zunächst wird aus den obengenannten Komponenten (A), (B), (C), (D) und gegebenenfalls (E) eine feinteilige wässrige Polyurethandispersion hergestellt. Die Umsetzung der Komponenten miteinander erfolgt nach den gut bekannten Verfahren der organischen Chemie. Hierbei werden zunächst das Polyether- oder Polyesterdiol, das Diisocyanat und die gegenüber Isocyanatgruppen bifunktionellen Komponenten (C) und gegebenenfalls (E) in organischen Lösungsmitteln miteinander umgesetzt, nachdem zuvor die zur Anionenbildung befähigten Gruppen der Komponente (C) mit einem tertiären Amin neutralisiert worden sind. Bei der Umsetzung können zunächst die Komponenten (A) und (B) miteinander zur Reaktion gebracht und danach die weitere Umsetzung mit (C) und (E) durchgeführt werden, oder es können die genannten Komponenten gleichzeitig eingesetzt werden. Hierauf wird das erhaltene Produkt in eine zumindest überwiegend wässrige Phase überführt und die Reaktion der noch vorhandenen Isocyanatgruppen mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/oder sekundären Aminogruppen durchgeführt. Nachdem der pH-Wert der resultierenden Polyurethandispersion kontrolliert und gegebenenfalls auf einen Wert zwischen 6 und 9 eingestellt worden ist, bildet die Dispersion die Grundlage der erfindungsgemäßen Überzugsmittel, in die die übrigen Bestandteile wie z.B. zusätzliche Bindemittel, Pigmente, organische Lösungsmittel und Hilfsstoffe durch Dispergieren beispielsweise mittels eines Rührers oder Dissolvers homogen eingearbeitet werden. Abschließend wird erneut der pH-Wert kontrolliert und gegebenenfalls auf einen Wert von 6 bis 9,

1 vorzugsweise 7,0 bis 8,5 eingestellt. Weiterhin werden  
der Festkörpergehalt und die Viskosität auf den jewei-  
lichen Applikationsbedingungen angepaßte Werte einge-  
stellt.

5 Die gebrauchsfertigen Überzugsmittel weisen in der  
Regel einen Festkörpergehalt von 10 bis 30 Gew.-%  
auf, und ihre Auslaufzeit im ISO-Becher 4 beträgt  
10 15 bis 30 Sekunden, vorzugsweise 18 bis 25 Sekunden.  
Ihr Anteil an Wasser beträgt 60 bis 90 Gew.-%, der  
an organischen Lösungsmitteln 0 bis 20 Gew.-%, jeweils  
bezogen auf das gesamte Überzugsmittel.

15 Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel dienen also zur  
Herstellung der Basisschicht eines Mehrschichtüber-  
zuges. Als Decklack sind grundsätzlich alle bekannten  
nicht oder nur transparent pigmentierten Überzugs-  
mittel geeignet. Hierbei kann es sich um konventio-  
20 nelle Lösungsmittelhaltige Klarlacke, wasserverdün-  
bare Klarlacke oder Pulverklarlacke handeln.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstel-  
lung eines Mehrschichtüberzuges, bei dem auf ein Sub-  
strat als Basisschicht ein wasserverdünntbares Über-  
25 zugsmittel aufgebracht wird, das Pigmente und gegebe-  
nenfalls Verlaufsmittel, Thixotropierungsmittel, Füll-  
stoffe, organische Lösungsmittel und andere übliche  
Hilfsstoffe enthält. Das Verfahren ist dadurch gekenn-  
zeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht  
30 als Bindemittel eine wässrige Polyurethandispersion  
enthält, die hergestellt worden ist durch Umsetzung

(A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols  
35 mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Mole-  
kulargewicht von 400 bis 3 000, mit

(B) einem Diisocyanat in einem solchen Molverhält-  
nis, daß ein Zwischenprodukt mit endständigen

1        Isocyanatgruppen entsteht,

5        (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist, Überführung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen zweiten Zwischenprodukts in eine überwiegend wässrige Phase und

10        (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/ oder sekundären Aminogruppen.

15        Die Erfindung betrifft weiterhin ein Substrat, beschichtet mit einem Mehrschichtüberzug, der erhalten worden ist durch Aufbringung eines wasserverdünnbaren Überzugsmittel, das Pigmente und gegebenenfalls Verlaufsmittel, Thixotropierungsmittel, Füllstoffe, organische Lösungsmittel und andere Hilfsstoffe enthalten hat, Aufbringung eines transparenten Überzugsmittels als Deckschicht und anschließende Erhitzung des beschichteten Substrats, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht als Bindemittel eine wässrige Polyurethandispersion mit einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 5 bis 70 enthalten hat, die hergestellt worden ist durch Umsetzung

20        (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von 400 bis 3.000, mit

25        (B) einem Diisocyanat in einem solchen Molverhältnis, daß ein Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen entsteht,

1 (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte  
5 Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist, Überführung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen zweiten Zwischenprodukts in eine überwiegend wässrige Phase und

10 (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/ oder sekundären Aminogruppen.

15 Geeignete Substrate sind Gegenstände aus Metall, Holz, Kunststoff u.a. Materialien.

20 Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, wobei zunächst die Herstellung der Polyurethandispersionen beschrieben wird.

25 Polyurethan-Dispersion 1  
830 g eines Polyesters aus Neopentylglykol, Hexandiol-1,6 und Adipinsäure mit einer Hydroxylzahl von 135 und einer Säurezahl unter 3 werden bei 100°C 1 Stunde im Vakuum entwässert. Bei 80°C werden 524 g 4,4-Dicyclohexylmethandiisocyanat zugegeben und bei 90°C gerührt, bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen 6,18 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, beträgt.  
30 Nach Abkühlung auf 60°C wird eine Lösung von 67 g Dimethylolpropionsäure und 50 g Triethylamin in 400 g N-Methylpyrrolidon zugegeben und 1 Stunde bei 90°C gerührt.

1 Die erhaltene Masse wird unter intensivem Rühren in 2400 g kaltes deionisiertes Wasser gegeben. Man erhält eine feinteilige Dispersion. Zu dieser Dispersion werden unter intensivem Rühren innerhalb von 20 Minuten 5 80 g einer 30 %igen wäßrigen Lösung von Ethylen diamin zugegeben. Die resultierende, sehr feinteilige Dispersion hat einen Festkörpergehalt von 35 % und eine Auslaufzeit von 23 Sekunden im DIN-Becher 4.

10 Polyurethan-Dispersion 2

570 g eines handelsüblichen aus Caprolacton und einem Glykol hergestellten Polyesters mit einer Hydroxylzahl von 196 werden bei 100°C 1 Stunde im Vakuum entwässert.

15 Bei 80°C werden 524 g 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat zugegeben und bei 90°C so lange gerührt, bis der Isocyanatgehalt 7,52 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, beträgt. Nach Abkühlen auf 60°C wird eine Lösung von 67 g Dimethylolpropionsäure und 50 g

20 Triethylamin in 400 g N-Methylpyrrolidon zugegeben und 1 Stunde bei 90°C gerührt. Die erhaltene Masse wird unter intensivem Rühren in 1840 g kaltes deionisiertes Wasser gegeben. Zu der erhaltenen Dispersion werden unter intensivem Rühren innerhalb von 20 Minuten 25 86 g einer 15 %igen Hydrazinlösung zugegeben. Die resultierende, sehr feinteilige Dispersion hat einen Festkörpergehalt von 35 % und eine Auslaufzeit von 27 Sekunden im DIN-Becher 4.

30 Polyurethan-Dispersion 3

500 g eines Polypropylenglykols mit einer Hydroxylzahl von 112 werden bei 100°C 1 Stunde im Vakuum entwässert. Bei 80°C werden 262 g 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat zugegeben und bei 90°C gerührt, bis der Isocyanatgehalt 35 5,47 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, beträgt.

Nach Abkühlen auf 60°C wird eine Lösung von 33,5 g

1 Dimethylolpropionsäure und 25 g Triethylamin in 200 g  
N-Methylpyrrolidon zugegeben und 1 Stunde bei 90°C  
gerührt. Die so erhaltene Masse wird unter intensivem  
5 Rühren in 1650 g deionisiertes Wasser gegeben. Zu der  
entstandenen Dispersion werden nun unter Rühren innerhalb  
von 20 Minuten 40 g einer 15 %igen Hydrazinlösung  
gegeben. Die resultierende Dispersion hat einen Fest-  
körpergehalt von 32 % und eine Auslaufzeit von  
10 23 Sekunden im DIN-Becher 4.

#### Polyurethan-Dispersion 4

1500 g eines Polyesters aus Neopentylglykol und  
Adipinsäure mit einer Hydroxylzahl von 56 werden bei  
15 100°C 1 Stunde im Vakuum entwässert. Bei 80°C werden  
202 g Hexamethylen-diisocyanat zugegeben und bei 90°C  
gerührt, bis der Isocyanatgehalt 4,77 Gew.-%, bezogen  
auf die Gesamteinwaage, beträgt. Nach Abkühlen auf  
60°C wird eine Lösung von 47 g Dimethylolpropionsäure  
20 und 35 g Triethylamin in 300 g N-Methylpyrrolidon zuge-  
geben und 1 Stunde bei 90°C gerührt. Die so erhaltene  
Polyurethanmasse wird nun unter intensivem Rühren in  
4650 g kaltes deionisiertes Wasser eingerührt. Zu der  
entstandenen Dispersion werden unter Rühren innerhalb  
25 von 20 Minuten 60 g einer 15 %igen Hydrazinlösung zuge-  
geben. Die resultierende Dispersion hat einen Fest-  
körpergehalt von 20 % und eine Auslaufzeit von 82 Sekun-  
den im DIN-Becher 4.

#### Polyurethan-Dispersion 5

30 650 g eines handelsüblichen Polyethers aus Tetrahydro-  
furan mit einer Hydroxylzahl von 173 werden bei 100°C  
1 Stunde im Vakuum entwässert. Bei 80°C werden 533 g  
35 Isophorondiisocyanat zugegeben und bei 90°C gerührt,  
bis der Isocyanatgehalt 9,88 Gew.-%, bezogen auf die  
Gesamteinwaage, beträgt. Nach Abkühlen auf 60°C wird  
eine Lösung von 93 g Dimethylolpropionsäure und 70 g

1       Triethylamin in 400 g N-Methylpyrrolidon zugegeben  
und 1 Stunde bei 90°C gerührt. Die so erhaltene Poly-  
urethanmasse wird unter intensivem Rühren in 4700 g  
5       kaltes deionisiertes Wasser eingerührt. Zu der entstan-  
denen Dispersion werden nun 120 g einer 15 %igen Hydra-  
zinlösung innerhalb von 20 Minuten zugegeben. Die resul-  
tierende Dispersion hat einen Festkörpergehalt von  
10      19 % und eine Auslaufzeit von 27 Sekunden im DIN-Becher  
4.

10

#### Polyurethandispersion 6

15       Es wird wie im Beispiel 2 verfahren, jedoch werden  
anstelle der 400 g N-Methylpyrrolidon 800 ml Aceton  
verwendet. Die so erhaltene Dispersion wird durch  
Vakuumdestillation vom Aceton befreit, und man erhält  
eine rein wäßrige Polyurethan-Dispersion mit einem  
Festkörpergehalt von 39 % und einer Auslaufzeit von  
20      63 Sekunden im DIN-Becher 4.

20

#### Polyurethan-Dispersion 7

25       Es wird zunächst wie im Beispiel 2 verfahren, jedoch  
werden anstelle der Hydrazinlösung 200 g einer 40 %igen  
wässrigen Lösung von Diethanolamin verwendet.

#### Polyurethan-Dispersion 8

30       Es wird zunächst wie im Beispiel 2 verfahren, jedoch  
werden anstelle der Hydrazinlösung 100 g einer 40 %igen  
wässrigen Lösung von N-2-Hydroxyethyldiaminoethan ver-  
wendet.

35

1      Herstellung der Überzugsmittel

5      Die Zusammensetzung der Überzugsmittel ist in der  
Tabelle 1 angegeben, in der die Zahlenangaben Gewichts-  
teile bedeuten. Zu den dort aufgeführten Bestandteilen  
wird folgendes ausgeführt:

Verdickungsmittel 1:

10     Paste eines Natrium-Magnesium-Silikats mit  
Schichtstruktur, 3 %ig in Wasser

Verdickungsmittel 2:

15     Paste eines Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-  
Silikats, 3 % in Wasser; zur Herstellung der Paste  
wird das Silikat mittels eines Dissolvers 30 -  
60 Minuten in Wasser eingerührt und über Nacht  
stehengelassen. Am nächsten Tag wird noch einmal  
20     10 bis 15 Minuten gerührt.

Verdickungsmittel 3:

3 %ige wässrige Paste eines gereinigten Bentonits.

25     Polyesterharz:

Der verwendete wasserlösliche Polyester wird fol-  
gendermaßen hergestellt:  
In einem Reaktor, der mit einem Rührer, einem  
Thermometer und einer Füllkörperkolonne ausge-  
30     stattet ist, werden 832 Gew.-Teile Neopentyl-  
glykol eingewogen und zum Schmelzen gebracht.  
Es werden 664 Gew.-Teile Isophthalsäure zugegeben.  
Unter Rühren wird so aufgeheizt, daß die Kolonnen-  
35     kopftemperatur 100°C nicht übersteigt. Es wird  
bei maximal 220°C so lange verestert, bis eine  
Säurezahl von 8,5 erreicht ist. Nach Abkühlen  
auf 180°C werden 384 Gew.-Teile Trimellithsäure-  
anhydrid zugegeben und weiter verestert, bis eine

1 bis eine Säurezahl von 39 erreicht ist. Es wird mit  
425 Gew.-Teilen Butanol verdünnt.

Acrylatharz:

5

Das Acrylatharz wird folgendermaßen hergestellt:  
In einen Reaktionskessel mit Rührer, Thermometer  
und Rückflußkühler werden 400 Gew.-Teile n-Butanol  
eingewogen und auf 110°C erhitzt. Dann werden aus  
10 einem Zulaufgefäß ein Gemisch von 1000 Gew.-Teilen  
n-Butylmethacrylat, 580 Gew.-Teilen Methylmetha-  
crylat, 175 Gew.-Teilen 2-Hydroxyethylacrylat und  
175 Gew.-Teilen Acrylsäure und aus einem zweiten  
Zulaufgefäß eine Mischung aus 80 Gew.-Teilen  
15 t-Butylperbenzoat und 80 Gew.-Teilen n-Butanol  
innerhalb von 4 Stunden gleichmäßig und gleichzeitig  
in den Reaktionskessel dosiert. Dabei wird die  
Temperatur bei 110° gehalten. Nach dem Zulauf  
wird bei 110°C weiter polymerisiert und nach 1 Stun-  
20 de wird eine Mischung von 10 Gew.-Teilen t-Butyl-  
perbenzoat und 10 Gew.-Teilen n-Butanol zugegeben.  
Nach weiteren 1,5 Stunden wird eine Polymerisat-  
lösung erhalten, die einen Festkörper von 79,7  
25 Gew.-%, eine Säurezahl von 64,0, bezogen auf den  
Festkörpergehalt, und eine Viskosität von 850 mPa.s  
gemessen im Platte-Kegel-Viskosimeter bei einem  
Festkörpergehalt von 60 Gew.-% in n-Butanol hat.

Melaminharz:

30

Handelsübliches methanolverethertes Melamin-Formal-  
dehyd-Harz, Festkörpergehalt 70 Gew.-% in Wasser.

Aluminumpigment I:

35

Handelsübliche Aluminium-Pigmentpaste, 65 %ig in  
Wasser, durchschnittlicher Teilchendurchmesser  
10  $\mu$ m.

## 1      Aluminiumpigment II:

5      Handelsübliche Aluminium-Pigmentpaste, 65 %ig in  
Testbenzin/Lösungsbenzol, durchschnittlicher Teil-  
chendurchmesser 10  $\mu$ m.

## Blaupigment:

10     Indanthronpigment, Colour Index:  
Pigment Blue 60/69800.

15

20

25

30

35

0089497

1  
6  
10  
15  
20  
25  
30  
35

Tabelle 1  
Beispiel

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Verdickungsmittel 1	-	-	-	25	25	-	-	-	-	-	-	-	-
Verdickungsmittel 2	25	25	25	-	-	-	-	25	-	-	-	-	15
Verdickungsmittel 3	-	-	-	-	-	25	25	-	25	25	25	25	-
Polyurethandi s p e r s i o n 1 35 % Festkörper	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyurethandi s p e r s i o n 2 35 % Festkörper	-	25	-	-	-	-	-	-	-	25	-	-	-
Polyurethandi s p e r s i o n 3 32 % Festkörper	-	-	25	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-
Polyurethandi s p e r s i o n 4 20 % Festkörper	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	20
Polyurethandi s p e r s i o n 5 19 % Festkörper	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	40
Polyurethandi s p e r s i o n 6 39 % Festkörper	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-
Polyurethandi s p e r s i o n 7 35 % Festkörper	-	-	-	-	-	-	25	30	-	-	-	-	-
Polyurethandi s p e r s i o n 8 35 % Festkörper	-	-	-	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-
Polyesterharz 80 % Festkörper	5	5	5	5	-	-	-	-	5	5	-	5	8

0089497

26

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
Beispiel  
Tabelle 1 (Fortsetzung)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Acrylatharz	-	-	-	-	6	6	-	-	5	-	-	-	-
80 % Festkörper	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6
Dimethylmethanolamin 10 %ig in Wasser	2	2	2	2	2	2	5	2	2	2	2	-	3
Melaminharz	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	3	5	
Aluminumpigment I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	4
Blau pigment	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	
Aluminumpigment II	5	5	5	5	5	-	5	5	5	5	5	5	1
Titandioxid, Rutiltyp	32,5	32,5	32,5	27,5	26,5	31,5	32,5	29,5	32,5	32,5	32,5	47	43,4
Butylglykol													
Wasser													

1 Die Überzugsmittel werden im einzelnen wie folgt hergestellt:

5 Beispiel 1 bis 9

Das verwendete Verdickungsmittel wird unter Rühren mit der Polyurethandispersion versetzt. Unter weiterem Rühren werden die übrigen Bestandteile zugegeben. Nachdem 30 Minuten gerührt worden ist, wird mit Wasser eine Auslaufzeit von 14 bis 15 Sekunden im DIN-Becher 4 eingestellt.

10 Beispiel 10

15 5 Teile Aluminiumpigment II werden mit 5 Teilen Butylglykol und 5 Teilen Polyesterharz 15 Minuten gerührt. Unter weiterem Rühren werden die Bentonitpaste, die Polyurethandispersion, die Dimethylethanolaminlösung, das Melaminharz und das Wasser zugegeben. Nach 30 Minuten Rühren wird mit Wasser auf einer Auslaufzeit von 14 bis 15 Sekunden im DIN-Becher 4 eingestellt.

20 Beispiel 11 und 13

25 Das Blaupigment und das Titandioxid werden mit dem Polyester und dem Butylglykol unter Rühren vermischt und mittels einer Sandmühle dispergiert. Diese Pigmentpaste wird unter Rühren mit den übrigen Bestandteilen vermischt und in gleicher Weise wie im Beispiel 1 bis 9 weiterverarbeitet.

30 Beispiel 12

35 Die Polyurethandispersion, das Aluminiumpigment, Butylglykol und Wasser werden gemischt und 30 Minuten gerührt. Danach wird auf einer Auslaufzeit von 14 bis 15 Sekunden im DIN-Becher 4 eingestellt.

1 Applikation der Überzugsmittel

Die erhaltenen Überzugsmittel werden auf jeweils 4 gebonderte Stahlbleche aufgespritzt. Nach einer Abluftzeit von 15 Minuten bei Raumtemperatur werden unpigmentierte Überzugsmittel (Decklacke 1, 2, 3 und 4) aufgebracht, die folgendermaßen hergestellt worden sind:

Decklack 1

(a) Herstellung eines Acrylatcopolymerisats

10 In ein Reaktionsgefäß, das mit einem Thermometer, einem Rührer, einem Rückflußkühler und einem Tropftrichter ausgestattet ist, werden 166 Teile n-Butanol, 287 Teile Toluol und 1507 Teile Ethylen-glykolmonoethyletheracetat gegeben. In den Tropftrichter wird eine Lösung von 868 Teilen n-Butyl-methacrylat, 812 Teilen Methylmethacrylat, 32,8 Teilen Methacrylsäure, 287,2 Teilen Hydroxypropyl-methacryl und 40 Teilen Cumolhydroperoxid gefüllt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren erhitzt, und, wenn die Temperatur der Lösungsmittel 136°C erreicht hat, wird mit der Zugabe der Monomeren-Katalysatorlösung begonnen. Die Monomeren-Katalysatorlösung wird im Verlauf von 45 Minuten zugefügt, während die Temperatur zwischen 127 und 136°C gehalten wird. Nach 2-stündigem zusätzlichen Erhitzen beträgt die Temperatur 136°C und die Gardner-Holdt-Viskosität bei 25°C einer Probe der Lösung, die mit Ethylen-glykolmonoethyletheracetat auf einen Festkörpergehalt von 30 % erniedrigt worden ist, K-L. Nach Erhitzen während weiterer 2 Stunden auf 136,1 bis 136,7°C beträgt die Viskosität, an der Probe mit einem Festkörpergehalt von 30 % bestimmt, P-Q. Während 2 Stunden und 5 Minuten fortgesetzten Erhitzen erhöht die Viskosität auf Q-R. Das Erhitzen wird unterbrochen und die Polymerlösung filtriert. Die erhaltene Lösung weist eine Gardner-Holdt-Viskosität von Z<sub>3</sub> - Z<sub>4</sub> bei 25°C und bei einem Feststoffgehalt in den Polymerisationslösungenmitteln

1 (84,91 % Ethylenglykolmonoethyletheracetat,  
5,53 % n-Butanol und 9,56 % Toluol) von 39,9 ein  
5 Gewicht von 1,009 kg/l, eine Säurezahl auf Fest-  
stoffbasis von 17,2 und eine Gardner-Farbe von  
1 auf. Die relative Viskosität des Copolymerisats  
beträgt 1,1434.

(b) Herstellung des unpigmentierten Überzugsmittels

10 144 Teile der einen Gehalt an nicht flüchtigen  
Stoffen von 45 Gew.-% aufweisenden Lösung des Acry-  
latcopolymerisats werden mit 58 Teilen eines buty-  
lierten Methylolmelaminharzes (Feststoffgehalt  
15 60 Gew.-%) gemischt. Der Gehalt der sich ergebenden  
Mischung an nicht flüchtigen Stoffen wird mit Xylol  
auf 40 Gew.-% verringert; man erhält so eine trans-  
parente Überzugsmasse mit einer Viskosität von  
20 28 bis 32 Sekunden, gemessen in einem Nr. 4-Ford-  
Becher. Dann wird mit einer Mischung aus 60 Gew.-  
Teilen Xylol und 40 Gew.-Teilen Butylacetat auf  
eine Viskosität von 17 Sekunden eingestellt.

Decklack 2

(a) Herstellung einer Acrylharzlösung

25 Eine übliche Vorrichtung zur Herstellung eines  
Acrylharzes mit einem Rührer, einem Thermometer,  
einem Rückflußkühler und einem Tropftank wird mit  
30 67 Teilen Petroliumlösungsmittel (Trimethylbenzol  
enthaltende Erdölfraktion mit einem Siedebereich  
von etwa 160°C bis 200°C) beschickt. Nachdem die  
Temperatur 132°C erreicht hat, wird ein Monomer-  
misch, bestehend aus 60 Teilen n-Butylmethacrylat,  
35 19 Teilen 2-Ethylhexylmethacrylat, 18 Teilen  
Hydroxyethylmethacrylat, 3 Teilen Methacrylsäure  
und 1,9 Teilen 0,0'-Azobisisobutyronitril, tropfen-  
weise im Lauf von 3 Std. zugesetzt.

1 Nach Zugabe des Monomergemisches wird das Gemisch  
1 Stunde lang gerührt, während die Temperatur des  
Reaktors bei 132°C gehalten wird. Sodann wird ein  
Gemisch, bestehend aus 10 Teilen des obigen Petro-  
leumlösungsmittels und 0,8 Teilen 2,2'-Azobis-2,4-  
dimethylvaleronitril, im Verlauf von 2 Stunden  
zugesetzt. Die Reaktion wird 2 Stunden lang bei  
132°C durchgeführt. Hierauf werden 3 Teile Petro-  
leumlösungsmittel und 15 Teile n-Butanol zugesetzt,  
wodurch eine Acrylharzlösung erhalten wird. Das  
feste Harz der Acrylharzlösung hat ein zahlen-  
durchschnittliches Molekulargewicht (gemessen durch  
eine osmotische Dampfdruckmethode) von 10200 und  
einen Glasübergangspunkt (gemessen durch ein Dilato-  
meter) von 20°C. Die Lösung hat einen Festkörper-  
gehalt von 50,0 % und eine Viskosität (gemessen  
mit einem Gardner-Blasenviskosimeter bei 25°C)  
von K.

20 (b) Herstellung eines unpigmentierten Überzugsmittels  
Durch Dispergieren von 140 Gew.-Teilen der obigen  
Acrylharzlösung, 50 Gew.-Teilen einer Lösung eines  
mit n-Butanol modifizierten Melaminharzes in n-  
Butanol/Xylol mit einem Festkörpergehalt von 60  
Gew.-% und 0,1 Gew.-Teilen einer 1 %igen Lösung  
eines Siliconöls in Xylol wird ein zweites unpig-  
mentiertes Überzugsmittel (Decklack 2) hergestellt.

30 Decklack 3  
(a) Herstellung eines Acrylatharzes  
In einem mit Thermometer, Rührer, Rückflußkühler  
und Tropftrichter ausgestatteten Reaktionsgefäß  
werden 18,4 Gew.-Teile Xylol auf 140°C erhitzt.  
Es wird unter Inertgasatmosphäre gearbeitet und

1 ein Gemisch aus 7,6 Gew.-Teilen 2-Hydroxypropyl-  
methacrylat, 0,6 Gew.-Teilen Methacrylsäure,  
19,7 Gew.-Teilen 2-Äthylhexylacrylat, 11,6 Gew.-  
Teilen Methylmethacrylat und 9,8 Gew.-Teilen  
5 n-Butylmethacrylat und ein Gemisch aus 0,5 Gew.-  
Teilen Di-tertiär-Butylperoxid und 2,0 Gew.-Teilen  
Xylol innerhalb von 4 Stunden unter Rühren gleich-  
mäßig zugegeben und die Temperatur des Reaktions-  
gemisches auf 140°C gehalten. Danach wird eine  
10 weitere halbe Stunde bei 140°C gerührt und ein  
Gemisch von 0,2 Gew.-Teilen Di-tertiär-Butylperoxid  
und 1,0 Gew.-Teilen Xylol langsam zugegeben. Nach  
weiteren 30 Minuten ist ein Festkörpergehalt von  
15 69,6 % (gemessen an einem Überzug bei einer Trock-  
nung von 15 Minuten bei 180°C im Umluftofen) er-  
reicht. Das Reaktionsgemisch wird bei 120°C ab-  
gekühlt und mit 28,6 Gew.-Teilen Xylol verdünnt.  
Es resultiert eine Acrylatharzlösung mit einem  
20 Festkörpergehalt von 50 Gew.-% und einer Viskosität  
von 560 mPa . s (gemessen im Platte-Kegel-Viskosi-  
meter) und einer Säurezahl von 9,8 (bezogen auf  
das Festharz).

25 (b) Herstellung eines unpigmentierten Überzugsmittels  
Zur Herstellung des unpigmentierten Überzugsmittels  
wird zunächst eine Melaminharzlösung hergestellt.

#### Herstellung eines Melaminharzes

30 Nach bekannten Verfahren stellt man ein Melamin-  
Formaldehydkondensatharz her, indem man ein Gemisch  
von 630 Teilen Melamin und 2435 Teilen wäßriger  
Formaldehydlösung (mit 40 Volumen-% Formaldehyd)  
35 mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,0 einge-  
stellt und solange auf 90°C erhitzt, bis bei einer

1 Probe nach Verdünnen mit Wasser auf das doppelte  
Volumen Harz ausfällt. Man destilliert dann im Vakuum  
1 300 Teile Wasser ab und gibt 4 000 Teile n-Butanol  
und 500 Teile konzentrierte Salzsäure zu. Nachdem  
5 man die Mischung 30 Minuten auf 40°C gehalten hat,  
wird das veretherte Produkt mit 250 g Natriumcarbonat  
neutralisiert. Nach Abtrennen der butanolhaltigen  
Schicht wird im Vakuum entwässert und durch Abdestil-  
lieren von Lösungsmittel ein Festkörpergehalt von  
10 60 % eingestellt.

Aus 50 Gew.-Teilen des eben beschriebenen Acrylat-  
harzes, 30 Gew.-Teilen der obigen Melaminharzlösung,  
15 Gew.-Teilen Xylol und 5 Gew.-Teilen Butylacetat  
wird ein unpigmentiertes Überzugsmittel (Decklack 3)  
hergestellt.

#### Decklack 4

20 (a) Herstellung eines Polyesterharzes

Es wird ein gesättigter Polyester hergestellt  
aus  
1,0 Mol Hexahydrophthalsäureanhydrid,  
25 0,25 Mol Trimethylolpropan,  
0,6 Mol Äthyl-Butyl-Propandiol-1,3,  
0,2 Mol 2,2-Methylphenyl-Propandiol-1,3.

30 Die genannten Rohstoffe werden in den angegebenen  
Mengen in ein Reaktionsgefäß mit Füllkörperkolonne,  
absteigendem Destillationskühler und Rührer einge-  
wogen. Zu dem Reaktionsgemisch werden 10 g einer  
höher siedenden Aromatenfraktion (Siedeintervall:  
35 150°C bis 170°C) gegeben und dann erhitzt, wobei  
die Temperatur im Reaktionsgefäß so geführt wird,  
daß sie am Kopf der Füllkörperkolonne 105°C nicht  
überschreitet. Es wird

1 unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Nach 10  
Stunden erreicht das Reaktionsgemisch eine Säure-  
zahl von 11 und eine Viskosität von 320 mPas  
(gemessen als 60 %ige Lösung in Xylol im ICI-  
5 Platte-Kegel-Viskosimeter). Der erhaltene gesättigte  
Polyester wird mit Xylol angelöst zu einer  
Lösung mit einem Festkörpergehalt von 60 %. Die  
Hydroxylzahl des Harzes beträgt 78.

10 10 (b) Herstellung eines unpigmentierten Überzugsmittels  
55 g der nach (a) erhaltenen Harzlösung werden  
mit 30 g einer 55 %igen Lösung eines handelsüb-  
lichen reaktiven mit Butanol teilveretherten  
15 Melamin-Formaldehyd-Kondensationsharzes in Butanol/  
Xylol (2 : 1) versetzt und mit 15 g eines Lösungs-  
mittelgemisches aus Äthylglykolacetat und Butyl-  
glykolacetat 1 : 1 verdünnt und durch Rühren  
gut gemischt. Der entstandene Klarlack hat einen  
20 Festkörpergehalt von 49 % und eine Auslaufzeit  
von 43 Sekunden im Auslaufbecher mit 4 mm-Auslauf-  
düse nach DIN 53 211.

25 Nach dem Aufbringen der transparenten Überzugs-  
mittel werden die erhaltenen Zweischichtüberzüge  
in einem Umluftofen eingearbeitet. Die Einbrennbe-  
dingungen waren :

30 Decklack 1 : 30 min, 90°C  
Decklack 2 : 20 min, 150°C  
Decklack 3 : 30 min, 130°C  
Decklack 4 : 30 min, 130°C

35 Die Temperaturangaben bedeuten jeweils Objekt-  
temperaturen. Es resultieren Zweischichtüber-  
züge mit ausgezeichneten Eigenschaften.

1

Patentansprüche:

1. Wasserverdünntbares Überzugsmittel zur Herstellung der  
5 Basisschicht eines Mehrschichtüberzuges, das Pigmente  
und gegebenenfalls Verlaufsmittel, Thixotropiermittel,  
Füllstoffe, organische Lösungsmittel und andere übliche  
Hilfsstoffe enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es  
als Bindemittel eine wässrige Polyurethandispersion  
10 mit einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 5 bis  
70 enthält, die hergestellt worden ist durch Umsetzung  
  
(A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols  
mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Mole-  
15 kulgewicht von 400 bis 3 000, mit  
  
(B) einem Diisocyanat mit einem solchen Molverhältnis,  
daß ein Zwischenprodukt mit endständigen  
Isocyanatgruppen entsteht,  
20  
(C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei  
gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und  
mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe  
aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte  
25 Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären  
Amin neutralisiert worden ist, Überführung des  
aus (A), (B) und (C) erhaltenen zweiten Zwischen-  
produkts in eine überwiegend wässrige Phase und  
  
30 (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen  
mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/  
oder sekundären Aminogruppen.

35

- 1 2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für die Herstellung der Polyurethandispersion anstelle eines Teils der Komponente (C) eine Verbindung (E) verwendet worden ist, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweist, jedoch frei ist von zur Anionenbildung befähigten Gruppen.
- 5 3. Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als zusätzliche Bindemittelkomponente ein wasserverdünntbares Melaminharz in einem Anteil von 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion, enthält.
- 10 4. Überzugsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Melaminharzes, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion, 20 bis 60 Gew.-% beträgt.
- 15 5. Überzugsmittel nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als weitere Bindemittelkomponente ein wasserverdünntbares Polyesterharz und/oder ein wasserverdünntbares Polyacrylatharz enthält, wobei das Gewichtsverhältnis Melaminharz: Polyesterharz und/oder Polyacrylatharz 2 : 1 bis 1 : 4 beträgt und der Gesamtanteil an Melaminharz, Polyester- und Polyacrylatharz, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion, 1 bis 80 Gew.-% beträgt.
- 20 6. Überzugsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Melaminharz, Polyester- und Polyacrylatharz 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion beträgt.
- 25 7. Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als zusätzliche Bindemittelkomponente ein blockiertes Polyisocyanat, zusammen mit einem wasserverdünntbaren Polyesterharz und/oder einem

1 wasserverdünnbaren Polyacrylatharz, enthält, wobei der  
Anteil an Polyisocyanat, Polyesterharz und/oder Poly-  
acrylatharz insgesamt 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf  
den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion, beträgt.

5

8. Überzugsmittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß es 0,5 bis 25 Gew.-% Metallpigmente,  
bezogen auf den gesamten Festkörpergehalt an Binde-  
mitteln, enthält.

10

9. Verfahren zur Herstellung eines Mehrschichtüberzuges,  
bei dem auf ein Substrat als Basisschicht ein wasser-  
verdünntbares Überzugsmittel aufgebracht wird, das  
15 Pigmente und gegebenenfalls Verlaufsmittel, Thixotro-  
pierungsmittel, Füllstoffe, organische Lösungsmittel  
und andere übliche Hilfsstoffe enthält, darauf nach  
einer Abluftzeit als Deckschicht ein transparentes  
Überzugsmittel aufgebracht und anschließend das  
20 beschichtete Substrat erhitzt wird, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht  
als Bindemittel eine wässrige Polyurethandispersion  
enthält, die hergestellt worden ist durch Umsetzung

25 (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols  
mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Mole-  
kulargewicht von 400 bis 3 000, mit

30 (B) einem Diisocyanat in einem solchen Molverhältnis,  
daß ein Zwischenprodukt mit endständigen Isocya-  
natgruppen entsteht,

35 (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei  
gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und  
mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe  
aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte  
Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin  
neutrali-

1 siert worden ist, Überführung des aus (A), (B) und  
(C) erhaltenen zweiten Zwischenprodukts in eine  
überwiegend wäßrige Phase und

5 (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen  
mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/  
oder sekundären Aminogruppen.

10 10. Verfahren zur Herstellung eines Mehrschichtüberzuges,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
10 - auf ein Substrat als Basisschicht ein wasserver-  
dünntbares Überzugsmittel aufgebracht wird, das Pig-  
mente und gegebenenfalls Verlaufsmittel, Thixotropie-  
rungsmittel, Füllstoffe, organische Lösungsmittel  
15 und andere übliche Hilfsstoffe enthält und das als  
Bindemittel eine wäßrige Polyurethandispersion ent-  
hält, die hergestellt worden ist durch Umsetzung

20 (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols  
mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Mole-  
kulargewicht von 400 bis 3 000, mit

25 (B) einem Diisocyanat in einem solchen Molverhäl-  
nis, daß ein Zwischenprodukt mit endständigen  
Isocyanatgruppen entsteht.

30 (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei  
gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und  
mindestens eine zur Anionenbildung befähigte  
Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung  
befähigte Gruppe vor der Umsetzung mit einem  
tertiären Amin neutralisiert worden ist, Über-  
führung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen  
35 zweiten Zwischenprodukts in eine überwiegend  
wäßrige Phase und

- 1 (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/ oder sekundären Aminogruppen,
  - nach einer Abluftzeit als Deckschicht ein trans- parentes Überzugsmittel aufgebracht wird und
  - anschließend das beschichtete Substrat erhitzt und die Überzugsschichten gemeinsam gehärtet werden.
- 5
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekenn- zeichnet, daß für die Herstellung der Polyurethandis- persion anstelle eines Teils der Komponente (C) eine Verbindung (E) verwendet wird, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweist, jedoch frei ist von zur Anionenbildung befähigten Gruppen.
- 15
- 10 12. Verfahren nach Anspruch 9 bis 11, dadurch gekenn- zeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht als zusätzliche Bindemittelkomponente ein wasserver- dünnbares Melaminharz in einem Anteil von 1 bis 20 80 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Poly- urethandispersion, enthält.
- 20
- 10 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Melaminharzes, bezogen auf den 25 Festkörpergehalt der Polyurethandispersion 20 bis 60 Gew.-% beträgt.
- 10 14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekenn- zeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht 30 als weitere Bindemittelkomponente ein wasserverdün- bares Polyesterharz und/oder ein wasserverdünbares Polyacrylatharz enthält, wobei das Gewichtsverhältnis Melaminharz : Polyesterharz und/oder Polyacrylharz 35 2 : 1 bis 1 : 4 beträgt und der Gesamtanteil an Melaminharz, Polyester- und Polyacrylatharz, be- zogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandisper-

1

sion, 1 bis 80 Gew.-% beträgt.

5

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Melaminharz, Polyester- und Polyacrylatharz 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion, beträgt.

10

16. Verfahren nach Anspruch 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht als zusätzliche Bindemittelkomponenten ein blockiertes Polyisocyanat, zusammen mit einem wasserverdünnbaren Polyesterharz und/oder einem wasserverdünnbaren Polyacrylatharz, enthält, wobei der Anteil an Polyisocyanat, Polyesterharz und/oder Polyacrylatharz insgesamt 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion, beträgt.

15

17. Verfahren nach Anspruch 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht 0,5 bis 25 Gew.-% Metallpigmente, bezogen auf den gesamten Festkörpergehalt an Bindemittel enthält.

20

18. Substrat, beschichtet mit einem Mehrschichtüberzug, der erhalten worden ist durch Aufbringung eines wasserverdünnbaren Überzugsmittels, das Pigmente und gegebenenfalls Verlaufsmittel, Thixotropierungsmittel, Füllstoffe, organische Lösungsmittel und andere Hilfsstoffe enthalten hat, Aufbringung eines transparenten Überzugsmittels als Deckschicht und anschließende Erhitzung des beschichteten Substrats, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht als Bindemittel eine wässrige Polyurethandispersion mit einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 5 bis 70 enthalten hat, die hergestellt worden ist durch Umsetzung

1 (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von 400 bis 3 000, mit

5 (B) einem Diisocyanat mit einem solchen Molverhältnis, daß ein Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen entsteht,

10 (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist, Überführung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen zweiten Zwischenprodukts in eine überwiegend wässrige Phase und

15 (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/oder sekundären Aminogruppen.

20 19. Verwendung der Überzugsmittel nach Anspruch 1 bis 8 für die Herstellung einer Basisschicht eines Mehrschichtüberzuges.

25 30

35

